

EUROPEAN PATENT OFFICE

D4

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54052182
PUBLICATION DATE : 24-04-79

APPLICATION DATE : 03-10-77
APPLICATION NUMBER : 52118932

APPLICANT : HITACHI CABLE LTD;

INVENTOR : KASHIWAZAKI SHIGERU;

INT.CL. : B29C 27/10 B32B 15/08 C08L 51/06

TITLE : PRODUCTION OF LAMINATED COMPOSITE MATERIAL FROM CLOSSLINKED POLYOLEFIN AND METAL

ABSTRACT : PURPOSE: A sheet of silane-grafted polyolefin is firmly adhered to a metal material and brought into contact with water in the presence of a silanol condensation catalyst to produce inexpensively title composite material by simplified procedures.

CONSTITUTION: A silane-grafted polyolefin prepared by mixing a polyolefin with a silane compound, a radical initiator and a silanol condensation catalyst and reacting them with heat is adhered to a metal material continuously or after the composition is made into sheets. Then resulting laminates are brought into contact with water to effect crosslinking of the polyolefin and adhesion to the metal material

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑪公開特許公報(A)

昭54—52182

⑫Int. Cl.²
B 29 C 27/10
B 32 B 15/08
C 08 L 51/06

識別記号 ⑬日本分類
25(5) L 22
25(1) C 111. 23
25(9) A 3

厅内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)4月24日
7224—4 F
6681—4 F
7016—4 J
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑮架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体の
製造方法

⑯特 願 昭52—118932

⑰出 願 昭52(1977)10月3日

⑱發明者 川和田七郎

日立市日高町4丁目85番地 日
立電線加工株式会社内

同 佐藤政勝

日立市日高町5丁目1番地 日
立電線株式会社研究所内

⑲發明者 塙勝利

日立市日高町5丁目1番地 日
立電線株式会社研究所内

柏崎茂

日立市日高町5丁目1番地 日
立電線株式会社研究所内

⑳出願人 日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

㉑代理人 弁理士 佐藤不二雄

明細書

発明の名称 架橋ポリオレフィンと金属との接着
複合体の製造方法

特許請求の範囲

1. ポリオレフィンにシラン化合物およびラジカル発生剤を加え、加熱反応させシラングラフトポリオレフィンとし、これを連続して或は一旦シート状に成型したものを金属体に密着させた後、シロキサン結合触媒の存在下において水分に接触させ、ポリオレフィンの架橋および金属との接着を行わしめることを特徴とする架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体の製造方法。
2. 前記金属体が金属管であり、前記シラングラフトポリオレフィンは、この金属管の外周に押出被覆されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 前記金属体が金属板であり、前記シラングラフトポリオレフィンは、この金属板の表面に接着されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体の製造方法に関するものである。

ポリオレフィンおよび架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体は管、板、棒状体などとして工業的に広範な応用が考えられるが、ポリオレフィンおよび架橋ポリオレフィンは金属との接着性が悪いため、あらかじめ金属表面に他の粘着剤または接着剤を施さなければならず、製造工程が複雑である。

また特に架橋ポリオレフィンと金属との複合体においてはポリオレフィンの架橋に大規模な製造設備を必要とするため現在はほとんど工業化されていないのが現状である。

本発明の目的は前記した従来技術の欠点を解決し簡略化された製造工程でしかも安価に架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体を提供することにある。

本発明で用いるポリオレフィンとは、オレフィンポリマー又はオレフィンを含むコポリマーであり。

ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体。エチレン-アクリル酸又はそのエステルとの共重合体、エチレン-プロピレン（又はジエンモノマー）共重合体、エチレン-ブチレン共重合体。ハロゲン化ポリオレフィンあるいはそれらに塩ビモノマをグラフト重合させたものなどを含むものである。

また、シラン化合物は、加水分解可能な有機基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、およびブトキシ基等のアルコキシ基を含み、かつ有機重合体中に発生した遊離ラジカル部位と反応性である脂肪族的不飽和炭化水素またはハイドロカーボンオキシ基を有する化合物が好適であり。その代表例としてビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリアセトキシシラン等があげられる。

また、ラジカル発生剤としては、ジクミルバーオキサイド、過酸化ベンゾイル、2・5-ジメチル-2・5-ジ（第3ブチルペルオキシ）ヘキシシン-3などの有機過酸化物およびアソビスイソブ

チロニトニルおよびジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物をあげることができる。

更に、シロキサン縮合触媒としてはジブチル錫ジウラレート、ジフチル錫ジオクタエート、ナフテン酸鉛などの他にエチルアミン、ジブチルアミンおよびヘキシンアミン等の有機塩基があげられる。

なおシロキサン縮合触媒は、シラン化合物、ラジカル発生剤とともに初めに加えることもでき、また、マスター-バッチ方式で成形時に加えることもできる。さらには金属表面に塗布してもよい。

さらに、本発明の架橋ポリオレフィンには本発明の効果を阻害しないようを酸化防止剤、金属害抑制剤、紫外線吸収剤、着色剤など種々の配合剤を使用してもよい。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例 1.

密度 $0.9228/cm^3$ 、溶融指数 $1.09/10^-4$ を有する低密度ポリエチレン 100 重量部に、ビニルトリメトキシシラン 2.5 重量部、ジキュミルバ-

オキサイド 0.25 重量部、ジブチル錫ジウラレート 0.05 重量部、ポリ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン 0.1 重量部を加え、ヘンシリミキサーにより 70°C で 5 分間攪拌含浸した後、 $150m/m$ 押出機により押出温度 220°C でグラフト反応を行わしめるとともに外径 10 mm の銅管に被覆した。これを 80°C 、95% RH で 24 時間水分に触れさせ架橋および接着させた。

被覆材料のゲル分率は 7.5 % であつた。

また被覆材料と銅管との剥離強さは $7.0\text{ Kg}/10\text{ mm}$ 巾であつた。

実施例 2.

密度 $0.9509/cm^3$ 、溶融指数 $3.09/10^-4$ を有する高密度ポリエチレン 100 重量部に、ビニルトリエトキシシラン 2.5 重量部、ジキュミルバーオキサイド 0.25 重量部、オジエチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロシンナメート 0.2 重量部を加え、リボンブレンダにより 50°C で 8 時間攪拌含浸した後、 $40m/m$ 押出機にて 240°C でグラフト反応を行わしめた。

得られたシラングラフトポリエチレンを 1 mm 厚さのシートにし、厚さ 0.15 mm の銅板に重ねホットプレスにより 180°C 、 $100\text{ Kg}/cm^2$ で 10 分間密着させた。

それを 0.5 % のジブチル錫ジウラレート-水エマルジョン液中に 80°C で 24 時間浸し架橋および接着させた。

ゲル分率は 7.5 % であり、剥離強さ $5\text{ Kg}/10\text{ mm}$ 巾であつた。

試験方法

ゲル分率

キシレン中 110°C で 24 時間抽出した後抽出前後の重量から算出した。

剥離強さ

巾 1.0 mm 、長さ 150 mm の試料につきショットバー形引張試験機にて測定した。

以上のように本発明は簡略化された製造工程でしかも経済的に架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体を提供するものであり、その工業的価値は大きい。